

PEO₈LiClO₄/Al₂O₃ 복합 고분자 전해질에서의 이온 전도도의 노화 현상

최병구[†] · 박영환

단국대학교 응용물리학과

(2007년 4월 4일 접수, 2007년 4월 30일 채택)

Effect of Aging Time on the Ionic Conductivity of PEO₈LiClO₄/Al₂O₃ Composite Polymer Electrolytes

Byoung-Koo Choi[†] and Young-Hwan Park

Department of Applied Physics, Dankook University,

Yongsan, Seoul 140–714, Korea

(Received April 4, 2007; accepted April 30, 2007)

초록 : PEO계 고분자 전해질에 대한 최근까지의 많은 연구는 나노-세라믹 입자의 충전에 의한 전도도 증대가 주과제였다. 그러나 노화시간에 따른 이온 전도도의 지속적인 감소 현상은 이 시료의 응용 가능성에 치명적 단점임에도 불구하고 많은 경우에 무시되거나 간과되어 왔다. 노화 시간에 따른 전도도 감소 현상은 충전된 세라믹 입자에 의해 유발되는 것처럼 보고되어 왔다. 반면에 순수한 PEO₈LiClO₄ 전해질의 전도도는 저자에 따라 고온에서는 거의 일치된 값이 보고되었지만 상온에서의 전도도 값은 10000배까지의 차이를 보이고 있다. 이는 상온에서의 전도도 값이 시료 제작이나 열적 역사에 크게 의존한다는 것을 의미한다. 본 연구에서는 PEO₈LiClO₄와 나노-세라믹 입자가 충전된 PEO₈LiClO₄/Al₂O₃ 고분자 전해질의 전도도의 크기가 열적 전처리 및 노화 시간에 크게 의존함을 보였다. 또한 전도도 감소 현상은 순수한 시료나 충전된 시료에 거의 비슷한 정도로 나타나는 것을 측정하였으며, 이와 같은 노화 현상은 PEO-Li염 전해질이 상온에서 결정질과 비정질이 공존하는 비평형 상이기 때문에 일어나는 본래 내재되어 있는 성질이라는 것을 밝혔다.

Abstract : Most of current works on the PEO-salt electrolytes has been focused on the enhancement of ionic conductivity with an addition of nano-ceramic fillers, but the significant drop of the conductivity with storage time is still in question and has been frequently overlooked. The conductivity drop with aging time has been assumed to come from the incorporation of ceramic particles. However, according to authors, the reported high-temperature values of the conductivity of pure PEO₈LiClO₄ electrolytes are nearly in agreements, but the low temperature values are in great discrepancy reaching up to 10000 times. It indicates that the conductivity at ambient temperature is greatly dependent on the thermal history and sample preparations. In this paper, we showed that the ionic conductivities of both PEO₈LiClO₄ and PEO₈LiClO₄/Al₂O₃ polymer electrolytes are strongly dependent on the thermal pretreatment and aging time. The conductivity drop with aging time of both ceramic-free and ceramic composite electrolytes has been measured to be nearly parallel. We showed that the conductivity relaxation with aging time is inherent irrespective of the incorporation of nano-ceramic fillers, since the PEO electrolytes at ambient temperature are in two-phase nature being in non-equilibrium state, never reaching completion.

Keywords : PEO, ionic conductivity, PEO-salt electrolytes, polymer composite electrolyte, aging.

서 론

나노-세라믹 입자를 PEO(polyethylene oxide)계 고분자 전해질에 충전하면 이온 전도도, 기계적 강도, 전기화학적 안정성 등이 증대되는 것으로 널리 알려져 왔다.¹ 그러나 같은 조성의 시료임에도 불구하고 충전제의 역할이 오히려 이온전도성을 감소시킬 수 있

다는 결과도 간혹 발표되기도 하였다.²⁻⁵ 이와 같은 불일치점 외에도 충전제가 포함된 시료에서의 전도도 노화현상, 즉 전도도가 서서히 감소하는 현상이 때때로 보고되기도 하였다. 예를 들면, PEO 복합 전해질에서 이온 전도도가 열적 처리에 따라 수천 배 변할 수 있음이 보고된 바 있다.^{6,7} 노화현상은 PEO 복합 전해질의 응용성에 가장 큰 문제점이 될 수 있다. 즉, 나노-세라믹 입자를 충전하면 상온에서 전도도가 수천 배까지 증대한다는 여러 보고가 있었으나, 결국 시간이 지나면 (예를 들어, 한달) 다시 원래대로 전도도가 낮

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bkchoi@dankook.ac.kr

아진다는 사실이 대개의 경우 무시되거나 간과되어 왔다. 한편, 충전제가 포함된 된 순수한 $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ 와 $\text{PEO}_8\text{LiBF}_4$ 전해질에서는 보고된 상온에서의 전도도 값이 10^{-9} 에서 10^{-5} Scm^{-1} 범위로 저자에 따라 10000배 가까운 차이가 난다. 이는 상온에서는 PEO계 전해질이 결정질과 비정질이 공존하는 반결정(semicrystal)의 비평형 상태이거나, 때로는 비정질 상태로 한시적으로 존재할 수 있기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다.

$\text{PEO}_n\text{LiClO}_4$ 고분자 전해질에서 특히 $n=8$ 인 경우에는 상온상이 평형 상태로 진행하는 완화 시간이 매우 느리기 때문에, 여러 물리적 성질의 측정 시점이 매우 중요한 변수가 된다. 즉, 열적 역사, 결정화도, 구정의 형태 및 시료 준비 과정 등에 따라 이온 전도성은 크게 다르게 나타날 수 있다. 본 연구에서는 $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ 및 나노 Al_2O_3 분말이 충전된 복합전해질에 대하여 전기적, 열적 측정을 통하여 이온 전도도의 안정성에 대하여 분석하였으며, 특히 이온전도성의 지속적인 감소 현상의 원인을 분석하였다.

실 험

PEO 고분자(Aldrich, MW 2×10^6)와 LiClO_4 를 비율 $n=0$ (EO)/Li=8로 아세토니트릴(acetonitrile) 용매에 혼합하여 혼합물이 균일해질 때까지 실온에서 12시간 이상 저온 후 테프론 판에 붓는다. 나노복합전해질은 알루미늄 옥사이드(Aldrich, nanopowder) 10 wt%를 고분자-염 혼합물에 첨가하여 제조하였다. 혼합물을 실온의 아르곤 분위기 속에서 하루 이상 건조하여 아세토니트릴을 증발시키고, 다시 110 °C의 진공 상태에서 48시간 이상 건조시키면 두께가 약 50~200 μm 인 필름이 형성되었다.

이온 전도도는 임피던스 분석기(HP model 4192A LF)로 측정하였다. 이온 전도도를 얻기 위하여 스테인레스 스틸 전극을 사용하여 100 Hz에서 1 MHz 범위의 주파수 영역에서 복소 임피던스를 측정하였다. 전해질의 직류 저항은 Z' 에 대한 Z'' 의 그림에 나타나는 높은 주파수 영역의 반원과 낮은 주파수 영역의 직선 부분이 Z' 축과 만나는 점으로 정하였다.

열분석은 Shimadzu사의 시차 주사열량계(DSC) (TA-50 WSD)를 사용하였다. 밀봉하여 봉해진 10 mg의 열분석용 시료를 헬륨 기체 분위기에서 액체 질소를 사용하여 -110 °C로 냉각시킨 후에 -100 °C에서 200 °C까지 5 °Cmin⁻¹의 비율로 가열하면서 실험을 수행하였다.

결과 및 토론

임피던스를 측정하기 전에 먼저 $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ 시료를 110 °C에서 어닐링한 후 0 °C까지 온도를 빠르게 떨어뜨리고 나서 1시간 동안 열적으로 안정화시켰다. Figure 1(a)는 $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ 고분자 전해질을 1 °Cmin⁻¹의 비율로 수차례 가온 및 감온하였을 때의 이온 전도도 측정 결과이다. $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ 전해질의 30 °C에서의 이온 전도도는 가온 과정에서는 $4.3 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$, 감온 과정에서는 $8.0 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ 로 측정이 된다. $n > 8$ 인 경우에 $\text{PEO}_n\text{LiClO}_4$ 전해질의 이온 전도도 값은 대부분의 논문에서 10^{-7} 에서 10^{-9} Scm^{-1} 사이로 보고된 바 있고, 본 연구에서의 측정값은 이에 비해 상당히

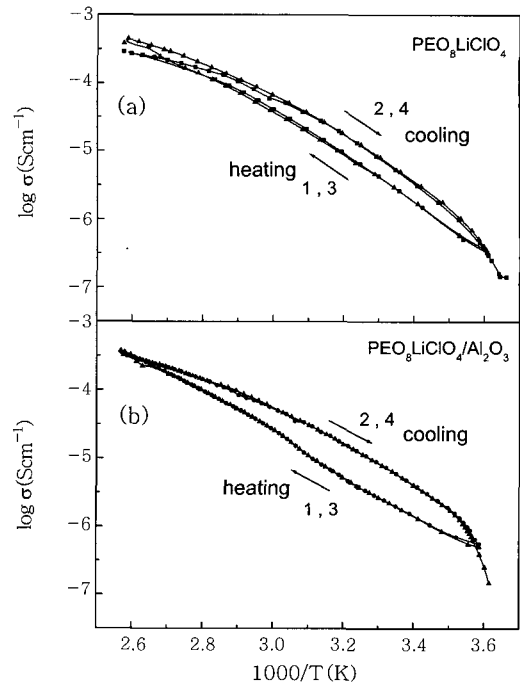


Figure 1. Ionic conductivity of $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ (a) and $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) polymer electrolytes for several heating and cooling scans with 1 °Cmin⁻¹ for annealed samples for one hour at 0 °C after quenching from 110 °C.

높은 것으로 나타났다. 본 연구에서의 $n=8$ 전해질도 0 °C에서 1주일 이상 어닐링한 후 측정하면 상온에서 10^{-8} Scm^{-1} 정도로 낮은 전도도 값이 나오는 결과는 나중에 다시 보여줄 것이다. Figure 1(a)에서 PEO 전해질에 일반적으로 나타나는 60 °C 근처에서 용융전이점이 나타나지 않는 것을 볼 수 있다. 이는 본 측정 당시의 $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ 고분자 전해질이 저온에서도 완전히 비정질 상태를 의미한다. 즉 0 °C에서 1시간 정도 어닐링해서는 PEO의 재결정화가 일어나지 않는다는 것을 나타낸다. 따라서 비정질 상태를 계속 유지하기 때문에 가온 과정과 감온 과정에서 전도도의 크기에 큰 차이가 나타나는 일반적인 열적 이력 현상도 매우 작게 나타난다.

$\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 나노복합 전해질의 전도도는 Figure 1(b)에 나타내었다. 이는 Figure 1(a)의 결과와 유사하나, 가온 과정에서(과정 1과 3) 60 °C 근처에서 그래프가 약간 상향으로 꺾이는 것으로 보아 시료의 작은 부분이 저온에서 결정화되었고 이 부분이 용융전이를 하는 것을 나타낸다. 그러나 감온 과정에서는(과정 2와 4) 전도도의 변화에 특이점이 없이 비정질 상태로 있음을 알 수 있다. 따라서 1 °Cmin⁻¹ 정도의 사이클링 과정에서도 0 °C 근처에서 미세하게나마 전해질 내부의 일부 영역이 결정화 되었다고 볼 수 있다. 즉 나노-세라믹 입자가 PEO 구정의 핵형성 센터로 작용하여 구정의 형성에 도움을 준다는 것을 의미한다. 여하튼 복합전해질의 대부분의 영역이 저온에서도 비정질로 존재하기 때문에 세라믹 입자의 충전에 의한 전도도의 변화가 크게 나타나지 않음을 알 수 있다. 하지만 많은 연구 논문에서는 세라믹 입자가 PEO의 결정화를 방해하기 때문에 전도도가 증대한다는 보고를 한 바 있다.¹ 이 경우에도 60~70 °C 이상에서의 고온상만 비교해 보면 두 종류의 전해질이 모두 높

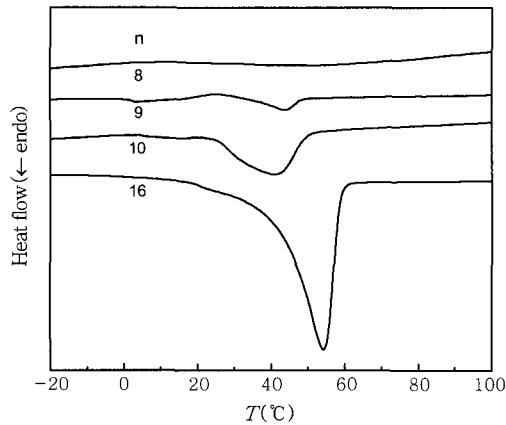


Figure 2. Comparison of the DSC traces of PEO_nLiClO₄ for annealed samples for one hour at 0 °C after quenching from 110 °C.

은 전도성을 나타내며, 세라믹 충전에 의한 전도도의 증대 현상이 나타나지 않는다. 이는 세라믹 입자가 충전되었다고 해서 특별히 전도성을 증대시키는 메커니즘이 존재하지 않는다는 것을 의미한다. 즉, 세라믹 입자의 충전에 의해서 전도성이 증대하거나 혹은 감소한다는 것은 상온상에서 결정질과 비정질의 분포 비율이 세라믹 충전에 의해 변하기 때문에 나타나는 것으로 볼 수 있다. Li-염의 함량이 적은 n>8의 순수한 PEO-염 전해질은 상온에서 대부분 반결정 상태이므로 전도도가 ~10⁻⁸ Scm⁻¹ 정도로 낮다. 세라믹 입자들을 충전하면 우선 결정화도에 변화가 일어나고, 때때로 시료가 상온에서 일시적으로 비정질 상태가 되기도 하므로 전도도가 일시적으로 증대되는 것처럼 나타날 수 있다. 여하튼 Figure 1과 같은 열적 조건에서는 PEO₈LiClO₄ 전해질이 상온에서도 비정질 상태로 존재하므로 나노-세라믹 입자를 충전해도 전도도의 증대 효과는 기대할 수 없다. 오히려 세라믹 입자 충전 때문에 가온 과정에서 전도도가 약간 감소하는 것으로 나타났다.

PEO_nLiClO₄에서 n 값에 따라 결정화도가 변하는 양상을 DSC로 측정하였다. 열적 전처리 과정은 Figure 1의 전도도 측정 과정과 동일하다. Figure 2는 오직 n=8 시료에서만 흡열 피크가 나타나지 않아 완전한 비정질 상태임을 나타내 준다. 그러나 순수한 PEO₈LiClO₄ 전해질의 경우 상온에서 반결정 상태로 존재한다는 보고도 있고,^{1,8} 본 연구 결과처럼 완전한 비정질이라는 보고도 있다.⁹ 혹은 습기에 노출되지 않는 조건에서는 오랜 기간 비정질이라는 보고도 있다.¹⁰ 이와 같이 모순된 결과들이 보고되는 원인은 n=8일 때는 PEO 구멍의 재결정화 시간이 매우 느리기 때문인 것으로 풀이된다. 다음 절에서, 비정질 PEO₈LiClO₄ 전해질이 상온에서 오랜 저장 후에 반결정 상태로 변화하는 것을 보여줄 것이다. 세라믹 입자가 충전된 PEO₈LiClO₄-Al₂O₃(20 wt%) 전해질에서는 반결정 상태가 몇 번의 열적 사이클 후에 비정질 상태로 변화하여 몇 주일 동안 계속 그 상태를 유지한다는 것이 보고된 바 있다.^{11,12} 이와 같은 다양한 결과들은 n=8 계의 시료 상태가 열적 취급에 매우 민감함을 나타내며, 세라믹 입자의 충전과는 큰 연관이 없음을 의미하기도 한다.

순수한 PEO₈LiClO₄ 전해질의 30 °C에서의 전도도는 저자에 따라 5×10⁻⁹에서 2×10⁻⁵ Scm⁻¹로 보고된 바 있다.^{1,8,13-18} 이와

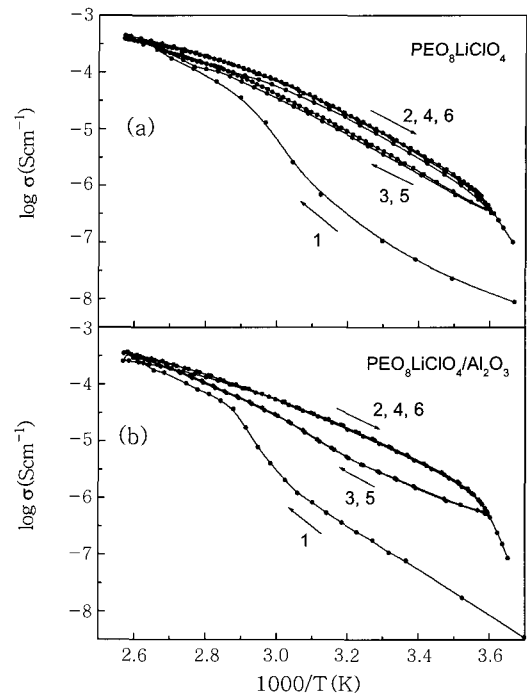


Figure 3. Ionic conductivity of PEO₈LiClO₄ (a) and PEO₈LiClO₄/Al₂O₃ (b) polymer electrolytes for several heating and cooling scans with 1 °Cmin⁻¹ for annealed samples for one week at 0 °C after quenching from 110 °C.

같은 큰 차이는 PEO 전해질이 상온에서 결정질과 비정질이 공존하는 비평형 상태로 존재하기 때문이다. 특히 n=8 계는 구멍의 형성 속도가 n>8 계에 비해 현저히 느리기 때문에 저자에 따라 현격한 차이가 나는 데이터들이 보고되는 것으로 보인다.¹⁹ n=8 계가 전도도 증대효과의 대표적 조성으로 많이 보고되는 이유는 위에서 논의한 것처럼 시료의 상태가 열적 전처리 과정에 매우 민감하고 결정화가 한달 여에 걸쳐 느리게 일어나기 때문에 전도도 데이터를 어느 시기에 측정했으며, 열적 전처리 과정이 어땠는가에 따라 전도도 값이 크게 다르기 때문인 것으로 보인다. 이미 보고된 논문들에서 같은 조성의 시료에 대하여 연구자에 따라 증대되는 비율도 다르고, 어떤 경우는 오히려 감소한다는 모순된 보고들이 나타나는 이유이다.

Figure 1의 열적 처리와 달리, 이번에는 시료를 110 °C에서 0 °C로 감온한 후에 0 °C에 1주일간 보관한 후 측정된 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)는 PEO₈LiClO₄ 전해질의 0 °C에서 120 °C까지의 수차례 감온 가온 사이클을 보여준다. 용융온도 T_m 아래에서는, 첫 번째 가온 과정의 전도도는 이후의 연속된 가온 과정에서 나타나는 전도도 값보다 매우 낮음을 볼 수 있다. 이는 PEO₈LiClO₄ 전해질이 0 °C에 1주일간 보관되는 동안 비정질 영역의 상당한 부분이 재결정화되었다는 것을 의미한다. 그림에서 60 °C 근처에서 반결정-비정질 상태로의 전이가 완만하게 일어나는 것을 볼 수 있다. Figures 1과 3의 차이는 측정 전에 0 °C에 얼마나 오랫동안 어닐링하였느냐 하는 차이 뿐이다. 이전의 논문에서 우리는 PEO_nLiClO₄ 전해질의 용융 전이는 n 값이 작을수록 더 느리게 일어나며, 이는 염의 함량이 높을수록 재결정화 동력학이 느리기 때

문인 것으로 분석하였다.⁷ 첫 번째 가온 과정(1)을 제외하고, 연속되는 가온 과정(2, 4, 6)과 가온 과정(3, 5)은 같은 상태로 계속 반복되며, Figure 1의 결과와 같다는 것을 볼 수 있다. 시료가 오랜 동안(예를 들어, 1주일) 저온에 보관되면 비정질의 일부 영역이 결정질로 변하고 따라서 전도도가 낮게 나타난다. 그러나 60 °C 이상에서 시료가 일단 비정질화되면 본 사이클 실험과 같은 조건에서는 재결정화가 일어나지 않고 연속되는 과정(2-6)에서 계속 높은 전도성을 나타낸다.

Figure 3(b)는 $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합 전해질에 대한 이온 전도도 결과이다. 이 경우에는 가온 과정 1에서 용융 전이가 더 높은 온도에서 일어나고, 가온 과정 3과 5에서도 용융 온도 T_m 근처에서 미세한 전도도 변화가 나타나는 것 외에는 Figure 3(a)의 결과와 유사하다. 이는 PEO 고분자가 세라믹 입자로 충전된 시료에서 더 쉽게 결정화된다는 것을 의미한다. 첫 번째 가온 과정만 제외하면 이 경우에도 Figure 1(b)의 결과와 같다.

노화 현상을 비교하기 위하여 전극이 장착된 $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ 및 $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합 전해질 시료들을 0 °C에서 다양한 시간으로 보관한 후 측정하였다. Figure 4는 어닐링 시간이 다른 몇 종의 시료에 대한 첫 번째 가온 과정에서의 이온 전도도의 온도의존성의 비교 결과를 보여준다. 그림은 PEO 전해질이 0 °C에 보관된지 수 일 후부터 반결정 상태로 변환되어 전도도가 점점 감소하는 것을 보여준다. 즉, 30 °C에서의 전도도의 크기는 3일 후에는 1/2 정도로 감소하지만 1주일 후에는 1/20 정도로 급격히 감소하고, 이후로 감소율은 떨어지지만 지속적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 세라믹 입자가 충전된 시료에서도 Figure 5에 나타난 것처럼 거의 같은 결과가 나타난다.

등온조건에서 전도도의 변화를 측정하면 초기에는 시간에 따라 지수함수적으로 감소하는 것이 관측되고, 이때 전도도의 크기가 $1/e$ 로 떨어지는 시간을 전도도 완화 시간이라고 한다. 본 연구실에서는 $n \geq 10$ 인 경우의 $\text{PEO}_n\text{LiClO}_4$ 전해질에서는 완화 시간이 2시간에서 6시간 사이인 것으로 보고한 바 있다.⁷ $n=8$ 일 때는 Figure 4를 분석해보면 30 °C에서 완화 시간이 3.5일 정도로 $n \geq 10$ 의 결과에 비해 상당히 긴 것으로 나타난다. PEO-염-세라믹 복합 전해질에서는 이온 전도도가 오랜 시간에(예를 들어, 한달) 걸쳐서 점진적으로

변하는 것이 보고되고 있다.^{6,15,20-23} $\text{PEO}_8\text{LiBF}_4\text{-BaTiO}_3$ (20 wt%) 복합 전해질에서는 보관 온도에 따라 전도도 완화 시간이 3.37시간에서 13.34시간인 것으로 보고된 바 있고,^{21,23} $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20 wt%)에서는 31.45시간에서 93시간 사이인 것으로 보고된 바 있다.²⁴ 또한 $\text{PEO}_{20}\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합 전해질에서는 7주 이상의 실험에서 전도도가 서서히 감소하는 것이 보고되었고,²³ PEO-LiClO_4 -유리 복합 전해질에서는 2달여에 걸쳐 서서히 감소하는 것으로 보고된 바 있다.²⁰ 전도도가 시간에 따라 감소한다는 기존의 결과들은 대부분 세라믹 충전제가 포함된 시료에 대해서 보고되었고, 감소 이유는 PEO의 결정화의 속도가 세라믹 입자의 영향으로 변하기 때문이라고 해석하였다. 그러나 본 실험의 결과는 전도도 완화 현상이 세라믹 입자가 충전되지 않은 시료에서도 같은 정도로 일어남을 보여주며, 따라서 전도도 완화 현상은 PEO-염 전해질에 근본적으로 내재되어 있는 것이며, 특히 $n=8$ 인 계에서는 재결정화가 더욱 느리게 일어난다는 것을 보여준다.

0 °C에서 일주일 이상 어닐링을 했을 경우에는, Figures 4와 5에 나타나는 바와 같이 0 °C에서의 이온 전도도의 크기는 거의 변화가 없다. 즉 노화가 진행됨에 따라 구멍이 형성되고, 이웃한 구멍들이 접하게 된 후 구멍의 공간적 크기 자체는 변화가 없게 되며, 따라서 $n=8$ 시료에서는 일주일 정도 지나면 전도도 감소 현상이 둔화된다. 그러나 Figures 4와 5에서 1 °Cmin⁻¹로 가온할 때는 어닐링 시간이 긴 시료일수록 용융점 아래에서의 이온 전도도 값이 작은 것을 볼 수 있다. 이는 노화 시간이 길수록 시료가 온도 변화에 반응하는 속도가 느리다는 것을 나타낸다. 즉, 이미 형성된 구멍의 조성이 노화가 진행됨에 따라 더욱 조밀하게 되어 가온 과정에서 잘 녹지 않기 때문인 것으로 판단되며, 따라서 전도도 값이 상대적으로 낮게 나타나는 것으로 볼 수 있다.

충전제의 첨가에 따라 전도도가 수 천 배까지 증대될 수 있다는 결과는 순수한 PEO-염 전해질은 상온에서 반결정 상태로 존재하지만 충전제를 첨가함으로써 비정질 상태로 전이한다면 가능한 일이다. 더 중요한 문제는 충전제에 의해 시료가 비정질화하여 전도도가 증대된다고 가정하더라도 이 상태를 지속적으로 유지할 수 있는가 하는 것이다. 즉, 본 연구에서 주장하고 싶은 내용은 세라믹 입자를 충전하건 안하건 관계없이 상온에서의 비정질 상태는 한시

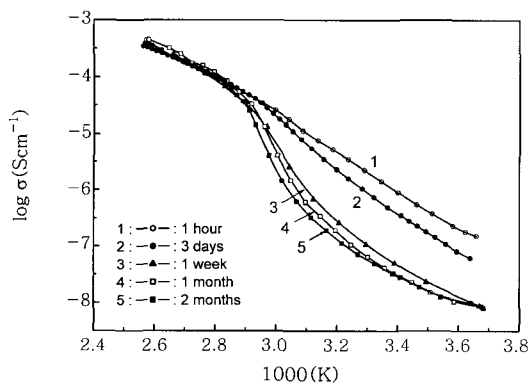


Figure 4. Comparison of the ionic conductivities of $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ polymer electrolytes for first heating scans with five different annealing times at 0 °C after quenching from 110 °C.

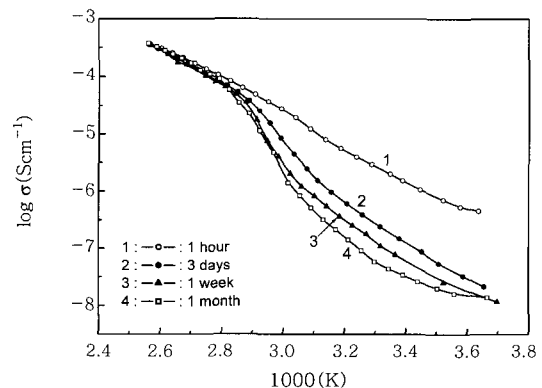


Figure 5. Comparison of the ionic conductivities of $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ polymer electrolytes for first heating scans with five different annealing times at 0 °C after quenching from 110 °C.

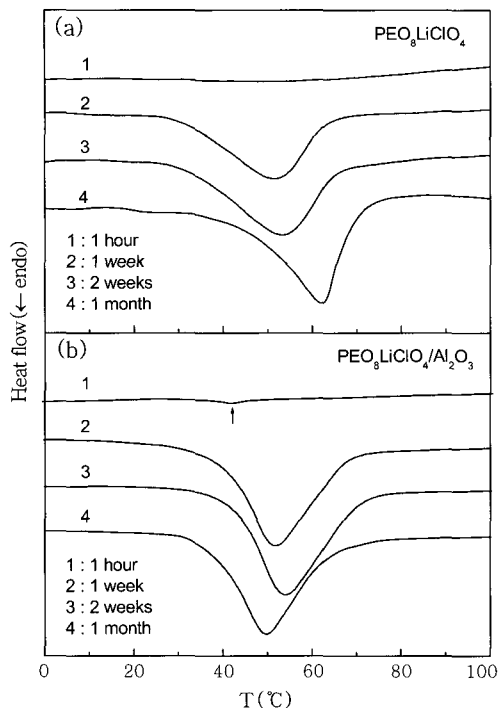


Figure 6. Comparison of the DSC traces of PEO₈LiClO₄ (a) and PEO₈LiClO₄/Al₂O₃ (b) polymer electrolytes with four different annealing times at 0 °C after quenching from 110 °C.

적으로만(예를 들어, 일주일 이내) 유지되기 때문에 전도도가 증대되었다는 대부분의 결과들은 응용적인 측면에서 볼 때 큰 의미가 없을 수 있다는 것이다.

PEO₈LiClO₄ 및 PEO₈LiClO₄/Al₂O₃ 전해질의 용융전이는 Figure 6의 DSC 측정 결과에 잘 나타난다. 전도도 측정 때와 마찬가지로 시료들은 110 °C에서 어닐링한 후 서서히 0 °C로 온도를 떨어뜨린 다음 0 °C에 계속 보관하였다. 순수한 PEO 전해질에서는, 1시간 동안 보관한 시료는 용융 피크가 전혀 나타나지 않고 계속 비정질 상태를 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 하지만 1시간 동안 0 °C에서 어닐링한 PEO₈LiClO₄/Al₂O₃ 시료는 Figure 6(b)에 나타나는 것처럼 42 °C 근처에 약한 피크가 나타난다. 이는 복합 전해질에서는 1시간이라는 짧은 시간 동안이지만 결정화가 미약하게나마 일어났다는 것을 보여준다. 즉, 전도도 측정 결과와 유사한 결론을 얻는다. T_m에서의 흡열 피크는 PEO가 풍부한 결정질 영역의 용융에 의해 나타나는 피크이며, 1주일 이상 보관한 시료에서 더욱 강하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 흡열 피크는 매우 넓은 온도 영역에 걸쳐 나타나며, 이는 구멍이 많아지거나 느슨해지는 현상이 용융점 아래에서부터 서서히 진행됨을 의미한다. 시료에서 결정질의 부피 비율, 즉 결정화도는 측정 전의 열적 취급에 따라 크게 의존하는 것이 보고된 바 있으며,²⁵ 본 연구의 결과는 결정화도가 보관 시간(aging)에 따라 크게 증가한다는 것을 증명한다. 또한 이와 같은 결정화도의 증가가 세라믹 입자의 존재에는 크게 의존하지 않는다는 점이다.

결론

전도도 완화 현상은 나노-세라믹 입자의 충전과 상관없이 PEO-염 전해질에 근원적으로 나타나며, 이는 PEO의 느린 재결정화 때문이라는 것을 밝혔다. 용융온도 위의 비정질 상태에서는 세라믹 입자가 충전되어도 전도도의 증대가 일어나지 않는다. 상온에서도 두 종류의 시료가 모두 비정질 상태로 유지된다면 전도도는 거의 비슷하다. 본 연구 결과는 세라믹 충전체에 의해 오히려 재결정화가 다소 가속되고, 따라서 전도도가 오히려 약간 감소할 수 있음을 나타내었다. 또한 세라믹 입자의 충전에 상관없이 상온에서는 한달 여에 걸쳐서 전도도가 거의 1/50 수준으로 감소한다는 것을 보였다. 세라믹 입자를 충전하건 안하건 관계없이 상온에서의 비정질 상태는 한시적으로만(예를 들어, 일주일 이내) 유지되기 때문에 전도도가 증대되었다는 대부분의 결과들은 응용적인 측면에서 볼 때 큰 의미가 없을 수 있다는 것이다. 전도도 증대가 지속적으로 유지되는 시료를 얻기 위해서는 PEO의 재결정화를 근본적으로 차단하는 새로운 제조법이나 충전체가 요구된다.

감사의 글 : 이 연구는 2006학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 이루어졌음.

참고 문헌

1. F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nature*, **394**, 456 (1998) and references therein.
2. F. Croce, F. Bonino, S. Panero, and B. Scrosati, *Philos. Mag.*, **B59**, 1613 (1989).
3. B. Kumar, J. D. Schaffer, N. Munichandraiah, and L. G. Scanlon, *J. Power Sources*, **47**, 63 (1994).
4. A. Chandra, P. C. Srivastava, and S. Chandra, *J. Mat. Soc.*, **30**, 3633 (1995).
5. J. S. Thokchom, C. C. Chen, K. M. Abraham, and B. Kumar, *Solid State Ionics*, **176**, 1887 (2005).
6. B. Kumar, L. Scanlon, R. Marsh, R. Mason, R. Higgins, and R. Baldwin, *Electrochim. Acta*, **46**, 1515 (2001).
7. B. K. Choi and Y. W. Kim, *Electrochim. Acta*, **49**, 2307 (2004).
8. C. C. Tambelli, A. C. Bloise, A. V. Rosario, E. C. Pereira, C. J. Magon, and J. P. Donoso, *Electrochim. Acta*, **47**, 1677 (2002).
9. C. Capiglia, P. Mustarelli, E. Quartarone, T. Tomasi, and A. Magistris, *Solid State Ionics*, **118**, 73 (1999).
10. J. Xie, R. G. Duan, Y. Han, and J. B. Kerr, *Solid State Ionics*, **175**, 755 (2004).
11. B. Kumar and S. J. Rodrigues, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1336 (2001).
12. B. Kumar, S. J. Rodrigues, and S. Koka, *Electrochim. Acta*, **47**, 4125 (2002).
13. J. E. Weston and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **7**, 75 (1982).
14. F. Capuano, F. Croce, and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*,

- 138**, 1918 (1991).
15. H. Y. Sun, H. J. Sohn, O. Yamamoto, Y. Takeda, and N. Imanishi, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1672 (1999).
 16. H. Y. Sun, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, and H. J. Sohn, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2462 (2000).
 17. F. Croce, L. Persi, F. Ronci, and B. Scrosati, *Solid State Ionics*, **135**, 47 (2000).
 18. S. H. Chung, Y. Wang, L. Persi, F. Croce, S. G. Greenbaum, B. Scrosati, and E. Plichta, *J. Power Sources*, **97-98**, 644 (2001).
 19. B. K. Choi and Y. W. Kim, *Mat. Sci. Eng.*, **B107**, 244 (2004).
 20. E. Quartarone, C. Tomasi, P. Mustarelli, and A. Magistris, *Electrochim. Acta*, **43**, 1321 (1998).
 21. B. Kumar and L. G. Scanlon, *Solid State Ionics*, **124**, 239 (1999).
 22. M. Mastragostino, F. Soavi, and A. Zanelli, *J. Power Sources*, **81-82**, 729 (1999).
 23. B. Kumar, S. Rodrigues, and L. G. Scanlon, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1191 (2001).
 24. B. Kumar, S. Koka, S. J. Rodrigues, and N. Nookala, *Solid State Ionics*, **156**, 163 (2003).
 25. U. W. Gedde, *Polymer Physics*, Chapman & Hall, London, Chap. 7, 1995.